

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002421

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-042493
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.2.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 2月19日

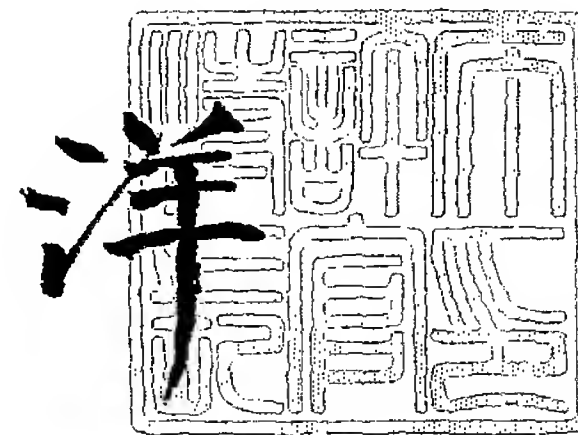
出願番号
Application Number: 特願2004-042493
[ST. 10/C]: [JP2004-042493]

出願人
Applicant(s): 出光興産株式会社

2005年 1月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



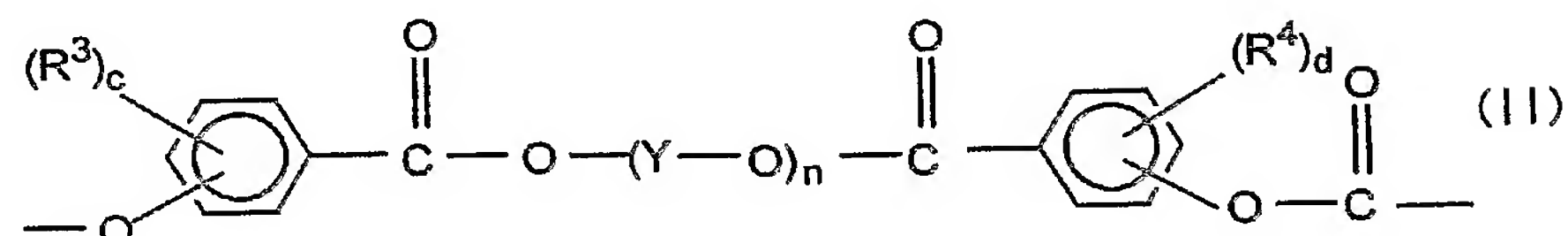
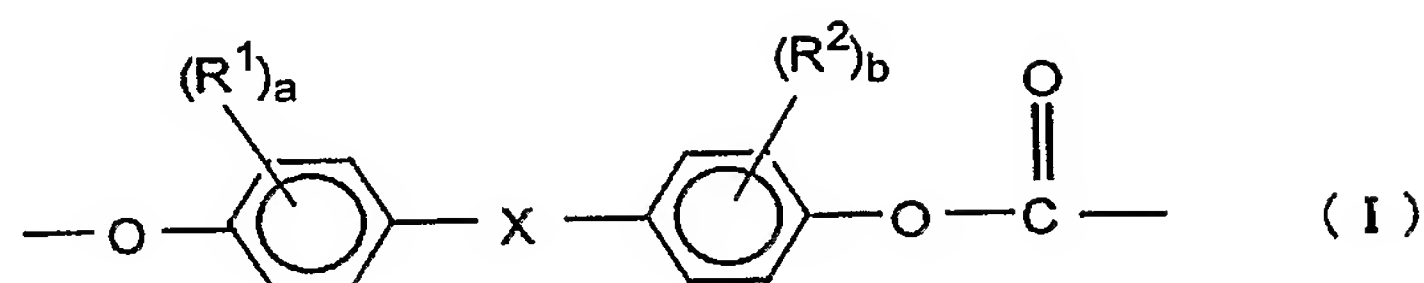
【書類名】 特許願
【整理番号】 IP904
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 64/04
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 石川 康弘
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 菅 浩一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 池田 佳生
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000936
 【包括委任状番号】 0000758

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

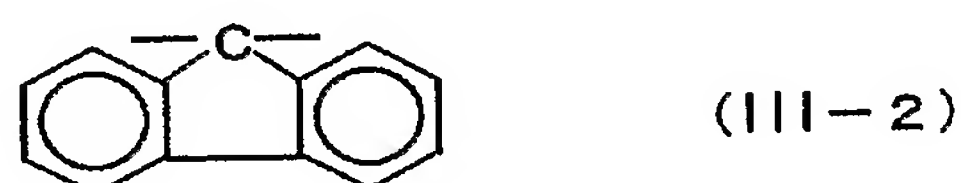
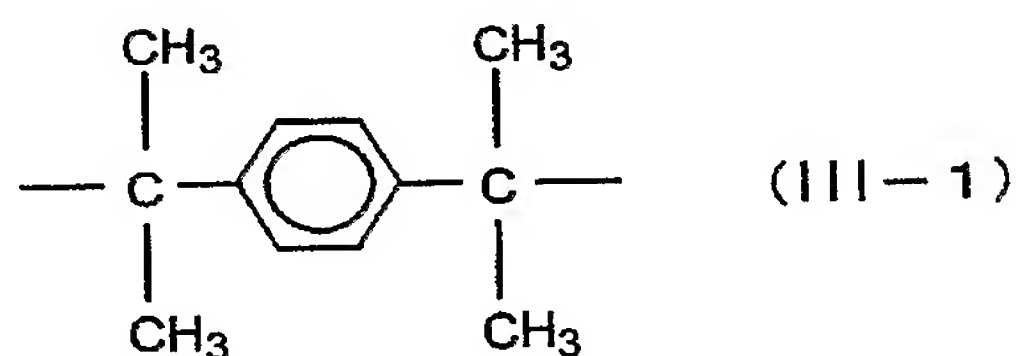
下記一般式 (I) 及び (II)

【化 1】



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1~6 のアルキル基を示す。X は単結合、炭素数 1~8 のアルキレン基、炭素数 2~8 のアルキリデン基、炭素数 5~15 のシクロアルキレン基、炭素数 5~15 のシクロアルキリデン基、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---O--- 、 ---CO--- 又は下記式 (III-1) もしくは下記式 (III-2)]

【化 2】



で表される結合を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数 1~3 のアルキル基を示し、Y は炭素数 2~15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $a \sim d$ は 0~4 の整数であり、 n は 2~450 の整数である。]

で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体を界面重合法により製造する方法であって、原料として、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が 500 質量 ppm 以下であるフェノール変性ジオールを用いることを特徴とするポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項 2】

フェノール変性ジオールにおけるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が 1.0 質量% 以下である請求項 1 に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項 3】

ヒドロキシ安息香酸類が p-ヒドロキシ安息香酸である請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項 4】

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類が p-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルである請求項 2 又は 3 に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカーボネート共重合体の製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ジエステルジオールを用い、界面重合法により特定構造のポリカーボネート共重合体を生産性良く製造し得るポリカーボネート共重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

芳香族ポリカーボネート単位と脂肪族ポリエーテル単位とからなるポリカーボネート（以下、P C と略記することがある。）樹脂は、靱性に優れた性質を有する樹脂であることが知られており、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とジオールから誘導されるフェノール変性ジオール（ジエステルジオール）を共重合する方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。具体的には、テトラメチレングリコール（分子量 2 0 0 0）-ビス（4-ヒドロキシベンゾエート）やポリエチレングリコール（分子量 8 0 0 0）-ビス（4-ヒドロキシベンゾエート）を共重合して得られる P C 共重合体が提案されている。これらジエステルジオールを用いた P C 共重合体は、従来の界面重合法により得ることができるが、重合液を洗浄する工程で P C 共重合体を含む塩化メチレン相と、不純物を含む水相との分離性が悪いため、純度の高い P C 共重合体が得られなかったり、純度の高い P C 共重合体を得ようとするとき生産性が非常に劣るという問題があった。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】 特開昭 6 2 - 7 9 2 2 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ジエステルジオールを原料とする特定構造の P C 共重合体の製造方法において、生産性が向上した製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

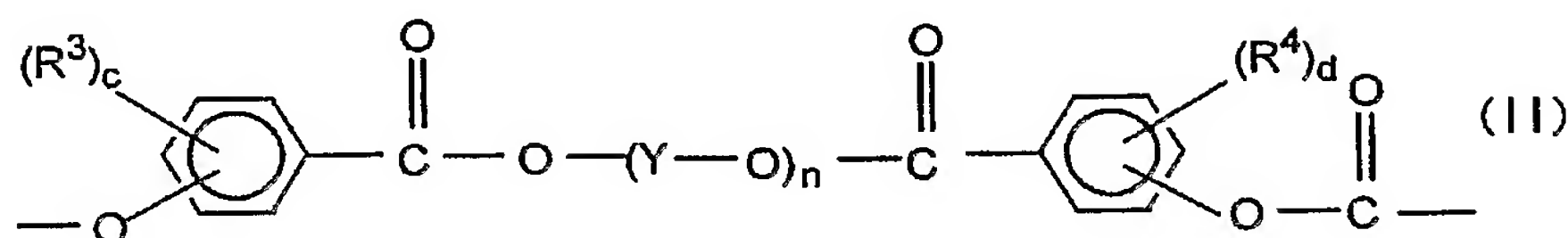
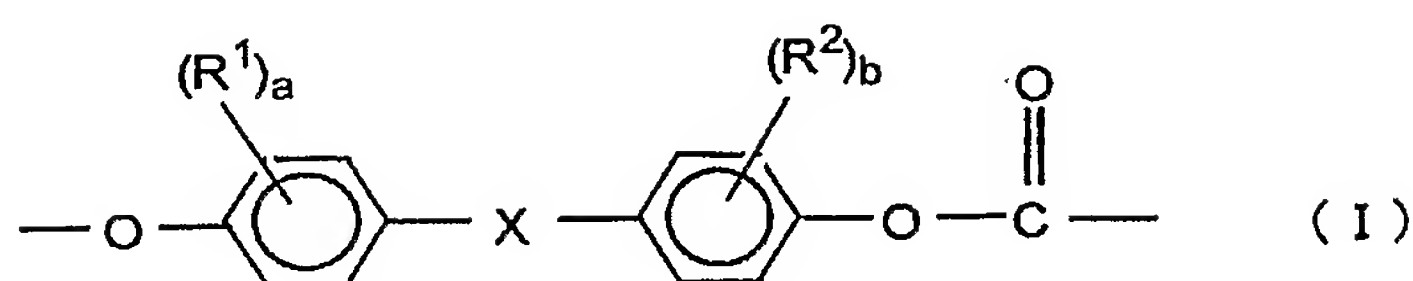
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、一般的に得られるジエステルジオールから特定の不純物を除いたものを原料として用いることにより、重合液を洗浄する工程において、P C 共重合体を含む塩化メチレン相と、不純物を含む水相との分離性を著しく改善することができることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下のポリカーボネート共重合体、製造方法を提供するものである。

1. 下記一般式（I）及び（II）

【0 0 0 6】

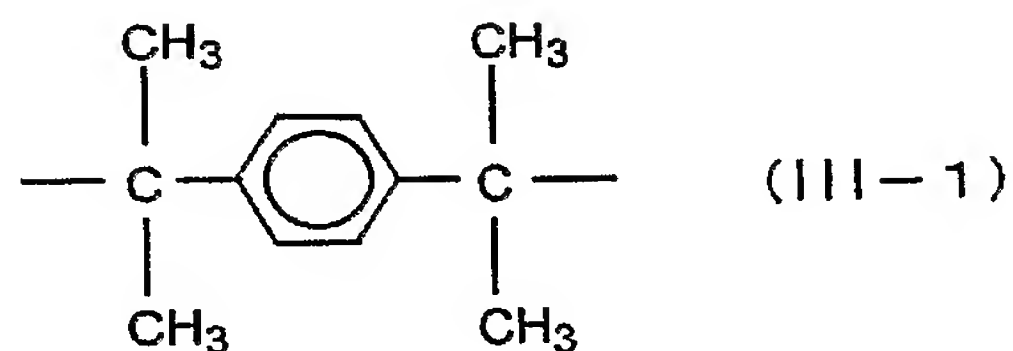
【化1】



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基を示す。X は単結合、炭素数 1～8 のアルキレン基、炭素数 2～8 のアルキリデン基、炭素数 5～15 のシクロアルキレン基、炭素数 5～15 のシクロアルキリデン基、 —S— 、 —SO— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —O— 、 —CO— 又は下記式(III-1) もしくは下記式(III-2)]

【0007】

【化2】



で表される結合を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数 1～3 のアルキル基を示し、Y は炭素数 2～15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $a \sim d$ は 0～4 の整数であり、 n は 2～450 の整数である。]

【0008】

で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体を界面重合法により製造する方法であって、原料として、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が 500 質量 ppm 以下であるフェノール変性ジオールを用いることを特徴とするポリカーボネート共重合体の製造方法。

2. フェノール変性ジオールにおけるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が 1.0 質量% 以下である上記 1 に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。
3. ヒドロキシ安息香酸類が p-ヒドロキシ安息香酸である上記 1 又は 2 に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。
4. ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類が p-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルである上記 2 又は 3 に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ジエステルジオールを原料とする特定構造の PC 共重合体の製造工程の簡略化や省力化を図ることができ、かつ PC 共重合体中の不純物を低減させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

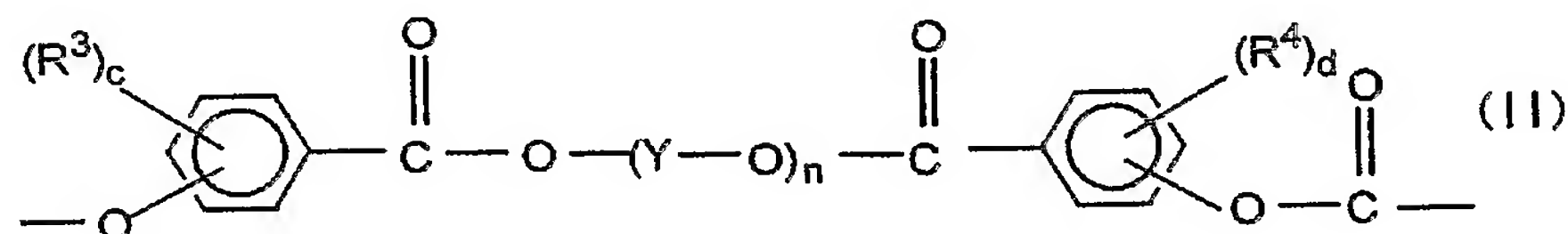
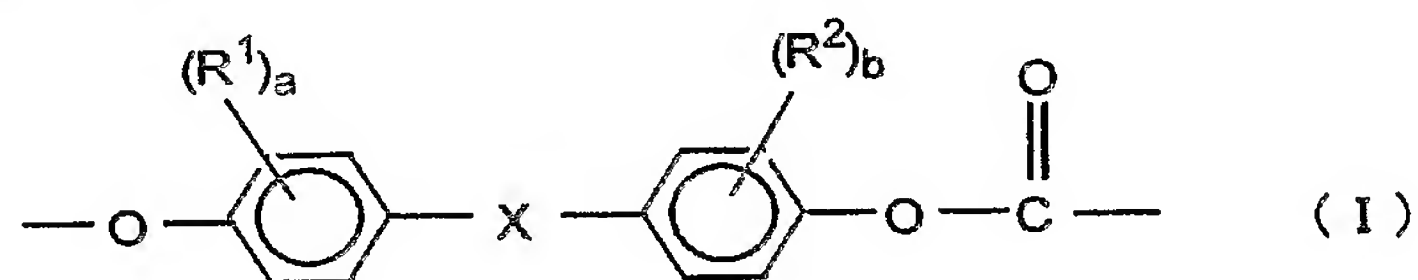
【0010】

本発明の製造方法により製造されるPC共重合体は、フェノール変性ジオール共重合ポリカーボネートであり、界面重合法と呼ばれる慣用の製造方法により製造する。すなわち、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる製造方法である。具体的には、例えば、塩化メチレンなどの不活性溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、更に必要により触媒や分岐剤を添加し、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる製造方法である。

本発明においては、後述する二価フェノールとフェノール変性ジオールとを界面重合法によって共重合させることにより、下記一般式 (I) 及び (II)

【0011】

【化3】



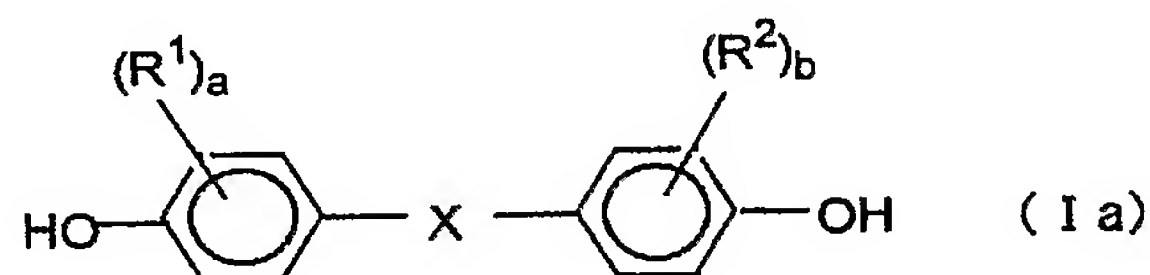
(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、X、Y、 $a \sim d$ 及び n については後述する。)

【0012】

で表される繰り返し単位を有するPC共重合体を製造することができる。二価フェノールとしては、下記一般式 (Ia)

【0013】

【化4】



【0014】

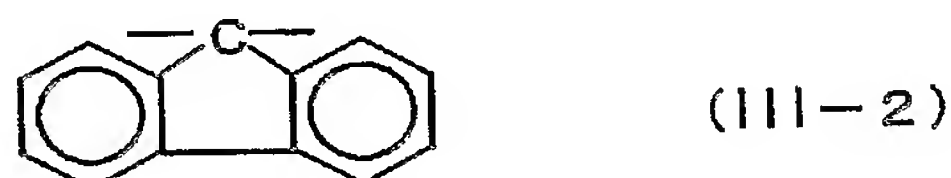
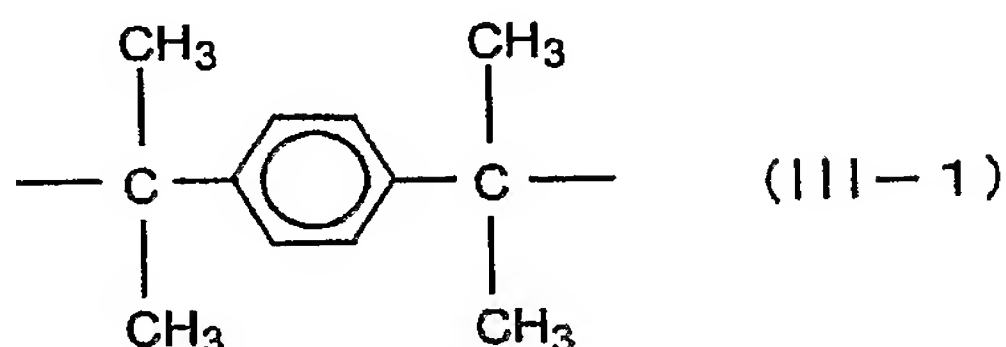
で表される化合物を挙げることができる。一般式 (Ia) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基を示し、アルキル基は直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。 a 及び b は、それぞれ R^1 及び R^2 の置換数を示し、0~4の整数である。なお、 R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は互いに同一でも異なってもよい。

Xは単結合、炭素数1~8のアルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチリレン基、ヘキシレン基など)、炭素数2~8のアルキリデン基 (例えばエチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数5~15のシクロアルキレン基 (例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など)、炭素数5~15のシクロ

アルキリデン基（例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など）、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

【0015】

【化5】



【0016】

で表される結合を示す。

上記一般式(I a)で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノールA]が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-3-メチルフェニル)プロパン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-1-3-ブチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン; 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン; 等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマントタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマントタン; 1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマントタンなどのジヒドロキシジアリールアダマントタン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3

ージオキサペンタエン、 α 、 ω -ビスヒドロキシフェニルポリジメチルシロキサン化合物などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0017】

分子量調整剤としては通常、PC樹脂の重合に用いられるものなら、各種のものを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、*o*-*n*-ブチルフェノール、*m*-*n*-ブチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*o*-イソブチルフェノール、*m*-イソブチルフェノール、*p*-イソブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ノニルフェノール、*m*-ノニルフェノール、*p*-*n*-ノニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール；2，5-ジ-*t*-ブチルフェノール；2，4-ジ-*t*-ブチルフェノール；3，5-ジ-*t*-ブチルフェノール；2，5-ジクミルフェノール；3，5-ジクミルフェノール；*p*-クレゾール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、平均炭素数12～35の直鎖状または分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位、またはパラ位に有するモノアルキルフェノール；9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン；9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン；4-(1-アダマンチル)フェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールのなかでは、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

【0018】

触媒としては、相間移動触媒、例えば三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などを好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどが挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどが、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。前記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。

【0019】

不活性有機溶剤としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン（塩化メチレン）；トリクロロメタン；四塩化炭素；1，1-ジクロロエタン；1，2-ジクロロエタン；1，1，1-トリクロロエタン；1，1，2-トリクロロエタン；1，1，1，2-テトラクロロエタン；1，1，2，2-テトラクロロエタン；ペンタクロロエタン；クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。

【0020】

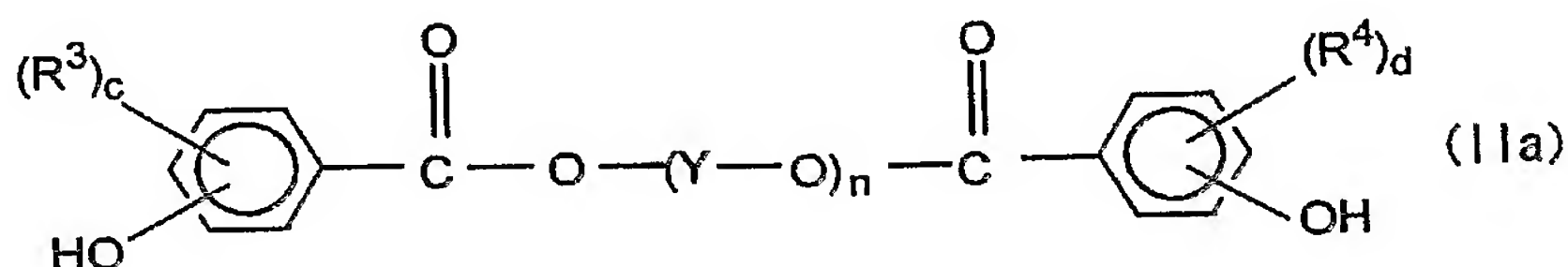
分岐剤として、例えば、1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン；4，4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール； α ， α' ， α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1

, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン; 1- [α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- [α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン; フロログリシン, トリメリト酸, イサチンビス(o-クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。

本発明において用いるフェノール変性ジオールは、下記一般式 (II a)

【0021】

【化6】



[式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、Y は炭素数 2 ~ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。c 及び d は 0 ~ 4 の整数であり、n は 2 ~ 450 の整数である。]

【0022】

で表される化合物である。 R^3 及び R^4 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。 R^3 が複数ある場合、複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよく、 R^4 が複数ある場合、複数の R^4 は互いに同一でも異なってもよい。Y で示される炭素数 2 ~ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチリデン基、ペンチレン基及びイソペンチレン基などのアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基及びイソペンチリデン基などのアルキリデン残基が挙げられる。n は 2 ~ 200 であることが好ましく、より好ましくは 6 ~ 70 である。

上記一般式 (II a) で表されるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とポリエーテルジオールから誘導される化合物であり、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルとしては、ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ヒドロキシ安息香酸エチルエステルなどが代表例である。ポリエーテルジオールは、HO-(Y-O)_n-H で表され、炭素数 2 ~ 15 の直鎖状または分岐状のアルキルエーテルの繰返しからなるものである。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。入手性及び疎水性の観点からポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。ポリエーテルジオールのエーテル部の繰返し数 n は 2 ~ 200、好ましくは 6 ~ 70 であるものが好ましい。n が 2 以上であると、フェノール変性ジオールを共重合する際の効率が良く、n が 70 以下であると、耐熱性の低下が小さいという利点がある。

酸塩化物の代表例としてはヒドロキシ安息香酸とホスゲンから得られるものが代表例である。より具体的には特許 2 6 5 2 7 0 7 号公報等に記載の方法により得ることができる。ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステルはパラ体、メタ体、オルト体のいずれでも良いが、共重合反応の面からはパラ体が好ましい。オルト体は水酸基に対する立体障害のため共重合の反応性に劣るおそれがある。

【0023】

本発明において用いるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が 500 質量 ppm 以下であることを要し、好ましくは 100 質量 ppm 以下である。フェノール変性ジオールからヒドロキシ安息香酸類を除く方法としては、ヒドロキシ安息香酸化合物類とフェノール変性ジオールの水への溶解度の差を利用する方法が好ましい。この方法においては、温度、pH、攪拌条件、分離条件、溶剤等を適宜選択することができる。

本発明で用いるフェノール変性ジオールは、さらに、ヒドロキシ安息香酸アルキルエ

テル類の含有量が1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。フェノール変性ジオールからヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類を除く方法としては、特開昭62-79222号公報に示されているように、系内を減圧にしてヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類を留去する方法が好ましい。また、他の方法としてヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類をアルカリ加水分解してヒドロキシ安息香酸類とした後、上述の方法により除くことも有効である。

フェノール変性ジオール中のヒドロキシ安息香酸類は、フェノール変性ジオールの合成に用いられる原料又はその分解物に由来するものであり、具体的にはヒドロキシ安息香酸（オルト、メタ、パラ）、アルキル置換ヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類は、フェノール変性ジオールの合成に用いられる原料に由来するものであり、具体的には、ヒドロキシ安息香酸メチル（オルト、メタ、パラ）、ヒドロキシ安息香酸エチル（オルト、メタ、パラ）、ヒドロキシ安息香酸プロピル（オルト、メタ、パラ）などが挙げられる。

【0024】

本発明の製造方法において、フェノール変性ジオールは、その変質等を防ぐため、可能な限り塩化メチレン溶液として用いるのが好ましい。塩化メチレン溶液として用いることができない場合、NaOH等のアルカリ水溶液として用いることができる。

本発明の製造方法において、フェノール変性ジオールの共重合量を増やせば流動性は改善されるが耐熱性が低下する。従って、フェノール変性ジオールの共重合量は所望の流動性と耐熱性のバランスにより選択することが好ましい。フェノール変性ジオール共重合量が40質量%を超えると特開昭62-79222号公報に示されるように、エラストマー状となり、一般のPC樹脂と同様の用途への適用ができなくなるおそれがある。100℃以上の耐熱性を保持するにはPC共重合体中に含まれるフェノール変性ジオール残基の量は1~20質量%が好ましく、より好ましくは1~10質量%である。

【実施例】

【0025】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

製造例1 [フェノール変性ジオール (A-1) 及び (A-2) の合成]

窒素雰囲気下、ポリテトラメチレングリコール (PTMG、 $M_n=1000$) 100g とメチル p-ヒドロキシ安息香酸 33.4g をジブチル錫オキシド 0.5g の存在下で 220℃ で加熱し、メタノールを留去した。

反応系内を減圧にし、過剰の p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステルを留去し、フェノール変性ジオール粗製品 (A-1) を得た。この粗製品 (A-1) 5.0g を塩化メチレン 30mL に溶解した。この塩化メチレン溶液に 8 質量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 10mL を加え、20 分間激しく混合した後、遠心分離により塩化メチレン相を採取した。塩化メチレン相を減圧下で濃縮し、フェノール変性ジオール精製品 (A-2) を得た。HPLC (高速液体クロマトグラフィー) により、粗製品 (A-1) 及び精製品 (A-2) 中の p-ヒドロキシ安息香酸及び p-ヒドロキシ安息香酸メチルを、下記の方法により定量した。後述する製造例 2~6 で得られたフェノール変性ジオールについても同様に定量した。結果を表 1 に示す。

【0026】

< p-ヒドロキシ安息香酸及び p-ヒドロキシ安息香酸メチルの定量 >

下記の条件の HPLC (高速液体クロマトグラフィー) により、標準品により作成した検量線に基づいて定量した。

カラム: GLサイエンス社製 ODS-3

カラム温度: 40℃で、

溶媒: 0.5 質量% リン酸水溶液とアセトニトリルの容量比 1:2 混合液

流速: 1.0 mL/分

【0027】

製造例 2 [フェノール変性ジオール (A-3) 及び (A-4) の合成]

製造例 1 において、過剰の p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステルの留去を途中で停止して。得られたフェノール変性ジオール 10 g を塩化メチレン 60 mL に溶解した。この塩化メチレン溶液に 8 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液 20 mL を加え 20 分間激しく混合後、遠心分離により塩化メチレン相を採取した。塩化メチレン相を減圧下で濃縮し、フェノール変性ジオール (A-3) を得た。

フェノール変性ジオール (A-3) と、製造例 1 で得たフェノール変性ジオール (A-1) を、質量比 6 : 4 で混合してフェノール変性ジオール (A-4) を得た。

【0028】

製造例 3 [フェノール変性ジオール (B-1) ~ (B-3) の合成]

製造例 1 においてポリテトラメチレングリコール ($M_n = 1000$) に代えてポリテトラメチレングリコール ($M_n = 2000$) を用いた以外は製造例及び製造例 2 と同様にして、フェノール変性ジオール (A-1) ~ (A-3) に対応するフェノール変性ジオール (B-1) ~ (B-3) を得た。

【0029】

製造例 4 [フェノール変性ジオール (C-1) 及び (C-2) の合成]

製造例 1 において、ポリテトラメチレングリコール ($M_n = 1000$) に代えてポリテトラメチレングリコール ($M_n = 600$) を用いた以外は製造例 1 と同様にして、フェノール変性ジオール粗製品 (C-1) 及びフェノール変性ジオール精製品 (C-2) を得た。

【0030】

製造例 5 [フェノール変性ジオール (D-1) 及び (D-2) の合成]

製造例 1 において、ポリテトラメチレングリコール ($M_n = 1000$) に代えてポリテトラメチレングリコール ($M_n = 2900$) を用いた以外は製造例 1 と同様にして、フェノール変性ジオール粗製品 (D-1) 及びフェノール変性ジオール精製品 (D-2) を得た。

【0031】

製造例 6 [フェノール変性ジオール (E-1) 及び (E-2) の合成]

製造例 1 において、ポリテトラメチレングリコール ($M_n = 1000$) に代えてポリエチレングリコール (PEG、 $M_n = 400$) を用いた以外は製造例 1 と同様にして、フェノール変性ジオール粗製品 (E-1) 及びフェノール変性ジオール精製品 (E-2) を得た。

【0032】

実施例 1 (ポリカーボネート共重合体の製造)

(1) PCオリゴマー合成工程

濃度 5.6 質量%水酸化ナトリウム水溶液に、後に溶解するビスフェノール A (BPA) に対して 0.2 質量%の亜二チオン酸ナトリウムを加え、ここに BPA 濃度が 13.5 質量%になるように BPA を溶解し、BPA の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。内径 6 mm、管長 30 m の管型反応器に、上記 BPA の水酸化ナトリウム水溶液を 40 L/h r 及び塩化メチレンを 15 L/h r の流量で連続的に通すと共に、ホスゲンを 4.0 kg/h r の流量で連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を 40℃以下に保った。

管型反応器から送出された反応液は、後退翼を備えた内容積 40 L のバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらに BPA の水酸化ナトリウム水溶液を 2.8 L/h r、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液を 0.07 L/h r、水を 17 L/h r、1 質量%トリエチルアミン水溶液を 0.64 L/h r の流量で供給し、29~32℃で反応を行った。槽型反応器から反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。このようにして得られたポリカーボネートオリゴマー溶液は、オリゴマー濃度 329 g/L、クロロホーマート基濃度 0.74 mol/L であった。

【0033】

(2) PC共重合体の重合工程

邪魔板、パドル型攪拌翼を備えた内容積 1 L の槽型反応器に上記オリゴマー溶液 137 mL、製造例 1 で得たフェノール変性ジオールの塩化メチレン溶液 (A-2)、トリエチルアミン 85 μ L を仕込み、ここに 6.4 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 19.2 g を攪拌下で添加し、10 分間反応を行った。次いで、PTBP の塩化メチレン溶液 (PTBP 1.47 g を塩化メチレン 10 mL に溶解したもの)、BPA の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 4.90 g と亜二チオン酸ナトリウム 16 mg を水 71 mL に溶解した水溶液に、BPA 8.06 g を溶解したもの) を添加し、50 分間重合反応を行った。

希釈のため塩化メチレン 100 mL を加え 10 分間攪拌した後、50 mL メスシリンダーにこの重合液 50 mL を採取し、静置時の水相と塩化メチレン相の分離を観察した。残りの重合液を遠心分離し、塩化メチレン相を採取した。この塩化メチレン相 240 mL を、重合に用いた反応器にセットし、濃度 0.03 mol/L の NaOH 水溶液 42 mL を加えた後、10 分間攪拌した。この混合液 50 mL を 50 mL メスシリンダーに採取し、静置して水相と塩化メチレン相の分離を観察した。

残りの重合液は遠心分離し、塩化メチレン相を採取した。この塩化メチレン相 150 mL を 0.2 mol/L の塩酸で洗浄した後、さらに脱イオン水で 2 回洗浄を行い精製した。精製した塩化メチレン相から溶媒を留去し、精製した PC 共重合体を得た。以下の方法により、PC 共重合体の粘度数、共重合量、ガラス転移温度 T_g を測定した。結果を表 1 に示す。

【0034】

(1) 粘度数の測定

ISO 1628-4 (1999) に準拠して測定した。

(2) 共重合量の測定

共重合体の $^1\text{H-NMR}$ を測定し、各プロトン (下線部) を以下のように帰属した。

δ 1.4-1.9 : BPA の CH_3 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

δ 3.3-3.5 : $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

δ 4.3-4.4 : $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

それぞれの積分値から、上記一般式 (II) で表されるフェノール変性ジオールカーボネート部と、上記一般式 (I) で表される BPA カーボネート部とのモル比を算出した後、質量換算し、算出した。その算出例を以下に示す。

<算出例>

δ 1.4-1.9 の積分値が 858.6、 δ 3.3-3.5 の積分値が 118.7、 δ 4.3-4.4 の積分値が 10.21 のとき、

繰返し数 $n = 118.7 \div 10.21 + 1 = 12.6$

$\text{BPA} = [(858.6 - 118.7 - 10.21) \div 6] = 121.6$

フェノール変性ジオール = $(10.21 \div 4) = 2.55$

BPA カーボネート部のモル比は下記の計算により、97.9 mol% である。

$[(858.6 - 118.7 - 10.21) \div 6] \div \{(10.21 \div 4) + [(858.6 - 118.7 - 10.21) \div 6]\} \times 100 = 97.9 \text{ mol\%}$

フェノール変性ジオールカーボネート部のモル比は下記の計算により、2.05 mol% である。

$(10.21 \div 4) \div \{(10.21 \div 4) + [(858.6 - 118.7 - 10.21) \div 6]\} \times 100 = 2.05 \text{ mol\%}$

従って、フェノール変性ジオールカーボネート部の共重合量 [質量%] は次式により 8.6 質量% となる。

$2.05 \times (136 + 120 + 12.6 \times 72 + 12 + 16) \div (2.05 \times (136 + 120 + 12.6 \times 72 + 12 + 16) + 97.9 \times 254) \times 100 = 8.9 \text{ 質量\%}$

(3) ガラス転移温度 T_g の測定

ISO 11357 に準拠して測定した。

【0035】

実施例 2 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4

実施例 1 において、フェノール変性ジオール（A-2）の代わりに表 1 に示すフェノール変性ジオールを用い、PTBP の添加量を表 1 に示す量とした以外は実施例 1 と同様にして PC 共重合体を得た。得られた PC 共重合体の粘度数、共重合量、ガラス転移温度 T_g を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

表 1-1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2
フェノール変性ジオール	種類	A-2	A-3	A-4	A-1	B-2	B-3	B-1
	PTMG又はPEGのMn	1000	1000	1000	1000	2000	2000	2000
	p-ヒドロキシ安息香酸 [質量ppm]	90	90	400	900	10>	10>	1200
	p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル [質量%]	0.2	0.8	0.9	0.9	0.4	0.9	0.9
PTBP使用量 [g]		1.33	1.33	1.33	1.33	1.26	1.26	1.26
1 時間 静置後の水相分離量 [mL]	重合液分離	9.0	9.0	5.0	0	9.0	9.0	0
	アルカリ洗分離	9.0	7.5	4.0	0	9.0	7.0	0
PC 共重合体	粘度数	45.8	46.0	45.0	44.0	47.7	47.0	47.6
	共重合比 [質量%]	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
	T_g [°C]	113	113	113	113	108	108	108

【0037】

【表 2】

表 1-2

		実施例6	比較例3	実施例7	比較例4	実施例8	実施例9
フェノール変性ジオール	種類	C-2	C-1	D-2	D-1	E-2	E-1
	PTMG又はPEGのMn	600	600	2900	2900	400	400
	p-ヒドロキシ安息香酸 [質量ppm]	10>	1200	80	800	10>	900
	p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル [質量%]	0.4	0.5	0.9	0.9	0.2	0.2
PTBP使用量 [g]		1.75	1.75	1.75	1.75	1.26	1.26
1 時間 静置後の水相分離量 [mL]	重合液分離	9.0	0	9.0	1.5	8.0	0
	アルカリ洗分離	9.5	0	9.5	0	7.5	0
PC 共重合体	粘度数	40.0	40.0	39.2	39.0	47.4	47.4
	共重合比 [質量%]	8.8	8.8	8.8	8.8	8.9	8.9
	T_g [°C]	110	110	103	103	111	111

【産業上の利用可能性】

【0038】

本発明によれば、ジエステルジオールを原料とする特定構造の PC 共重合体を生産性良く製造することができる。

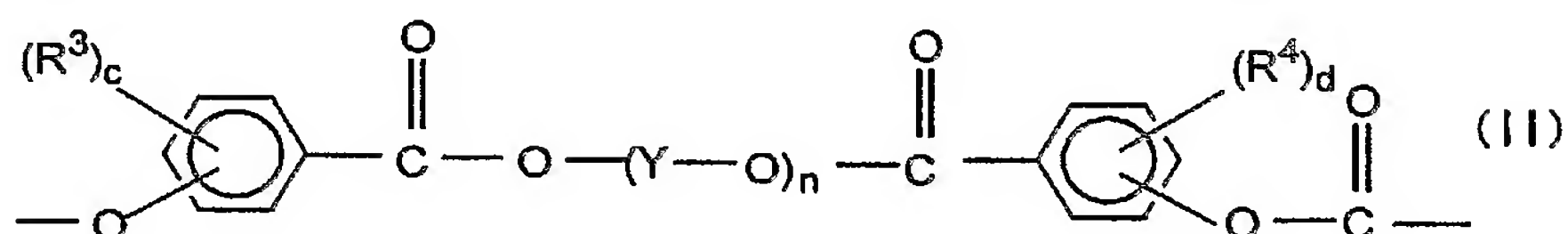
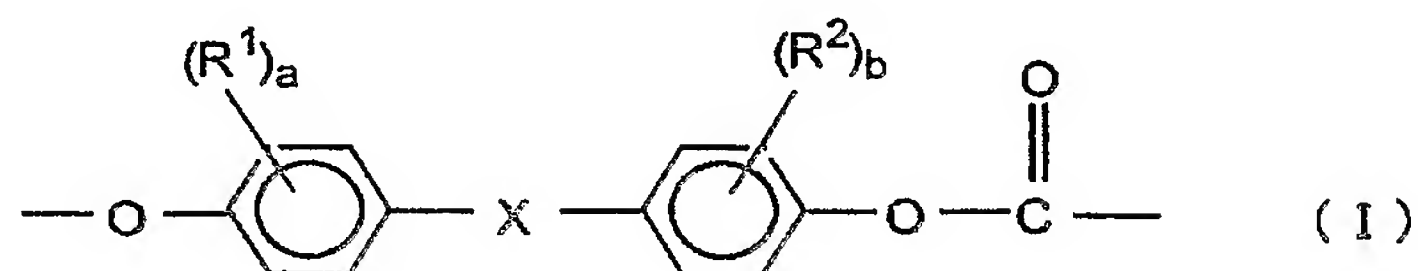
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ジエステルジオールを原料とする特定構造の P C 共重合体の製造方法において、生産性が向上した製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を界面重合法により製造する方法であって、原料として、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が 500 質量 ppm 以下であるフェノール変性ジオールを用いるポリカーボネート共重合体の製造方法である。

【化 1】



[R¹ 及び R² は、炭素数 1～6 のアルキル基、X は単結合、炭素数 1～8 のアルキレン基、炭素数 2～8 のアルキリデン基、炭素数 5～15 のシクロアルキレン基、炭素数 5～15 のシクロアルキリデン基、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---O--- 、 ---CO--- などを示す。R³ 及び R⁴ は、炭素数 1～3 のアルキル基、Y は炭素数 2～15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。a～d は 0～4 の整数、n は 2～450 の整数である。]

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【整理番号】 IP904
【提出日】 平成16年12月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004- 42493
【承継人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
 【援用の表示】 特許第 1 8 7 3 6 2 9 号（他 9 8 件）に関する「合併による移転
登録申請書」（平成 1 6 年 9 月 3 0 日提出）
 【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2
 【援用の表示】 特許第 1 8 7 3 6 2 9 号（他 9 8 件）に関する「合併による移転
登録申請書」（平成 1 6 年 9 月 3 0 日提出）
【包括委任状番号】 0000937

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 4 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 5 7]

1 . 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 4 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社